

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 6 月 9 日 (09.06.2005)

PCT

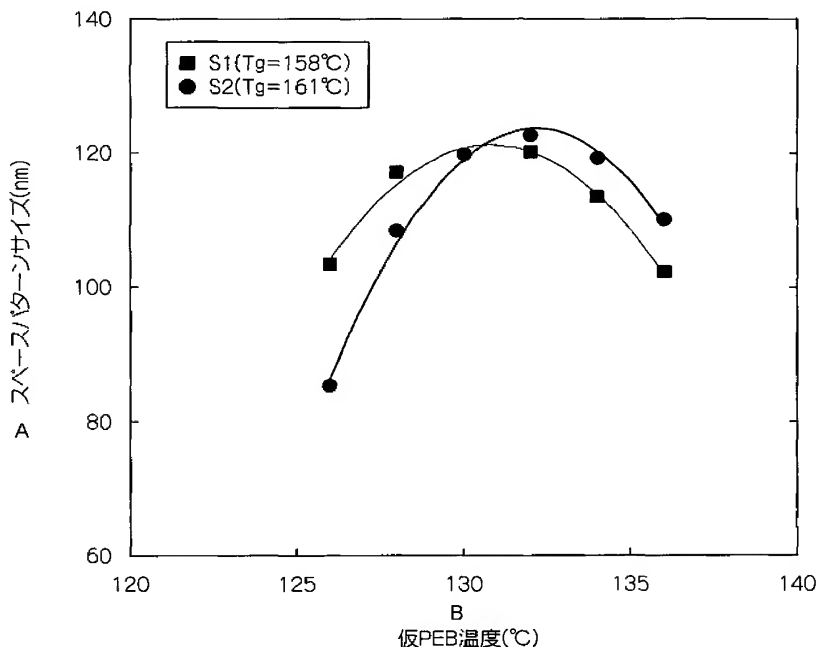
(10) 国際公開番号
WO 2005/052693 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/039, H01L 21/027 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中丸 子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/017405
- (22) 国際出願日: 2004 年 11 月 24 日 (24.11.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹下 優 (TAKESHITA, Masaru) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中丸 子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 林 亮太郎 (HAYASHI, Ryotaro) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中丸 子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 岩井 武 (IWAI, Takeshi) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-399663
2003 年 11 月 28 日 (28.11.2003) JP

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: ポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法



A... SPACE PATTERN SIZE (nm)
B... PRELIMINARY PEB TEMPERATURE (°C)

temperature at which the line and space pattern formed by this lithography process is maximum.

(57) Abstract: Disclosed is a positive resist composition containing a base resin component (A) and an acid generator component (B). The component (A) is a copolymer having a constitutional unit (a-1) derived from an (α -lower alkyl) acrylate containing an acid-cleavable dissolution inhibiting group and an alicyclic group, a constitutional unit (a-2) derived from an (α -lower alkyl) acrylate containing a γ -butyrolactone group, and a constitutional unit (a-3) derived from an (α -lower alkyl) acrylate containing a hydroxyl group-containing aliphatic polycyclic hydrocarbon group, and the copolymer has a Tg within the range of 100-170°C. Also disclosed is a method for forming a resist pattern by a lithography process wherein a chemically amplified positive resist composition is applied onto a substrate for forming a resist film, and the thus-formed resist film is selectively exposed, then subjected to post exposure baking (PEB), and then subjected to alkaline development. In this method, the PEB temperature in the lithography process is set within $\pm 2^\circ\text{C}$ of the PEB

(57) 要約: (A) ベース樹脂成分及び (B) 酸発生剤成分を含有するポジ型レジスト組成物であって、(A) 成分は (a-1) 酸解離性溶解抑制基を含有し、かつ脂肪族環式基を含有する (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位、(a-2) γ -ブチロラクトン基を含有する (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位及び (a-3) 水酸基含有脂肪族多環式炭化水素基を含有する (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導され

[続葉有]

WO 2005/052693 A1



川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

る構成単位を有する共重合体であって、該共重合体の T_g が $100 \sim 170^\circ\text{C}$ の範囲であるポジ型レジスト組成物; 及び化学増幅型ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布して、レジスト膜を設け、該レジスト膜を選択的に露光し、露光後加熱 (PEB) し、アルカリ現像するリソグラフィプロセスによるレジストパターン形成方法であって、このリソグラフィプロセスにより形成されるラインアンドスペースパターンが最大となる PEB 温度 $\pm 2^\circ\text{C}$ の範囲内の温度を上記リソグラフィプロセスにおける PEB 温度とする。

明 細 書

ポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

技術分野

- [0001] 本発明はポジ型レジスト組成物に関するものである。より詳しくは、半導体素子、液晶表示素子などの電子素子の製造用に適したポジ型レジスト組成物に関し、特に200nm以下の波長、中でもArFエキシマレーザーを用いるプロセス用として好適な化学増幅型ポジ型レジスト組成物に関するものである。

背景技術

- [0002] 近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在ではKrFエキシマレーザー(248nm)が電子素子の量産に用いられる光源の中心となり、さらにArFエキシマレーザー(193nm)が電子素子の量産に用いられる光源として導入され始めている。

- [0003] KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザー等の光源用のレジストには、微細な寸法のパターンを再現可能な高解像性と、このような短波長の光源に対する感度の高さが求められている。このような条件を満たすレジストの1つとして、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤(以下、PAGという)を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物が知られている。

化学増幅型ポジ型レジストの反応機構は、露光すると、レジスト中に配合されたPAGが酸を発生し、その酸によりベース樹脂の溶解性が変化するというものである。例えば、化学増幅型ポジ型レジストのベース樹脂に対し、酸により脱離する溶解抑制基を導入しておくことにより、露光部のみ溶解抑制基が脱離し、現像液への溶解性が大きく増大する。

一般的には、露光後に加熱処理(ポストエクスポージャーバーク(post exposure baking)、以下、PEBと略記する)を行うことにより、該溶解抑制基の脱離やレジスト内の酸の拡散が促進され、従来の非化学増幅型レジストと比較して非常に高い感度

を出すことができる。

[0004] そして、今日、半導体素子製造において必要とされるデザインルールはいつそう狭まり、レジスト材料には、例えばArFエキシマレーザー(193nm)を用いて、130nm以下のレジストパターンを形成できる解像性が求められている。この微細化に対応するため、ArFエキシマレーザーを用いた、微細なレジストパターンを形成できるレジスト材料の開発が精力的に進められている。

これまで、化学増幅型レジストのベース樹脂成分としては、KrFエキシマレーザー(248nm)に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したもの(以下、ヒドロキシスチレン系樹脂ということがある)が用いられた。

しかしながら、ヒドロキシスチレン系樹脂のようなベンゼン環を有する樹脂は、193nm付近における透明性が不十分である。そのため、該樹脂をベース樹脂成分とする化学増幅型レジストは、解像性が低いなどの欠点がある。

[0005] これに対し、ベンゼン環を有さず、193nm付近における透明性に優れ、かつ耐ドライエッチング性に優れるレジスト材料として、下記(i)、(ii)等の樹脂をベース樹脂に用いるレジスト組成物が提案されている。

(i) エステル部にアダマンタン骨格のような多環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂(例えば、特許文献1〜8参照)。

(ii) ノルボルナン環等を主鎖に有するポリシクロオレフィン型樹脂、あるいはノルボルナン環と無水マレイン酸の共重合体型樹脂(COMA)(例えば、特許文献9, 10参照)。

[0006] 現在、半導体素子の微細化はますます進み、上記(i)や(ii)の樹脂を用いたレジスト組成物についても、さらなるレジスト特性の向上が要求されている。

例えば、近年、基板サイズが200mmから300mmへと大型化しているが、そのような大きな基板面内においては、形成されるレジストパターンサイズにバラツキが生じるという問題がある。

さらに、半導体素子製造ラインでは、PEB(露光後加熱)処理などのベークが複数

回施されるが、異なるベークユニットにて数度程度の温度差があり、形成されるレジストパターンサイズがこの温度の影響を受け、ベークユニット毎に変わってしまうという問題もある。そのため、レジストパターンを形成する際にPEB時の温度に多少のずれがあっても、その温度変化に依存しないで目的とするレジストパターンサイズを安定して形成できる「PEBマージン」の重要性が増している。

[0007] しかしながら、従来のレジスト材料では、これらの問題の解決が不十分であり、その改善が望まれている。

(特許文献1)特許第2881969号公報

(特許文献2)特開平5-346668号公報

(特許文献3)特開平7-234511号公報

(特許文献4)特開平9-73173号公報

(特許文献5)特開平9-90637号公報

(特許文献6)特開平10-161313号公報

(特許文献7)特開平10-319595号公報

(特許文献8)特開平11-12326号公報

(特許文献9)特開平10-10739号公報

(特許文献10)特開2000-235263号公報

(特許文献11)特開2001-356483号公報

(特許文献12)特開2000-310859号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] したがって、本発明は、高感度、高解像性で、基板面内で均一なレジストパターンサイズが得られ、広いPEBマージンを有する化学増幅型のポジ型レジスト組成物及び化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討を行った結果、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂成分として、特定の構成単位を有し、かつ

特定範囲のT_gを有する共重合体を用いたポジ型レジスト組成物により上記課題が解決されることを見出した。

また、本発明者らは、通常のリソグラフィプロセスを用いて形成されるラインアンドスペースのスペースパターンサイズとそのときの仮PEB温度との関係から求まる特定範囲のPEB温度でパターンニングするレジストパターン形成方法によっても上記課題が解決されることを見出した。

本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、本発明の第1の態様 (aspect) は、(A) 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂成分、及び (B) 放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分を含有するポジ型レジスト組成物であって、

前記 (A) 成分は、(a-1) 酸解離性溶解抑制基を含有し、かつ脂肪族環式基を含有する (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位、(a-2) γ -ブチロラクトン残基を含有する (α -低級アルキル) アクリル酸エステル単位及び (a-3) 水酸基含有脂肪族多環式炭化水素基を含有する (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有する共重合体であって、該共重合体のガラス転移点 (T_g) が 100-170°C の範囲であることを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

また、本発明の第2の態様 (aspect) は、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布して、レジスト膜を設け、該レジスト膜を選択的に露光し、露光後加熱 (PEB) し、アルカリ現像するリソグラフィプロセスによるレジストパターン形成方法であって、

予め、前記リソグラフィプロセスにより、複数の仮PEB温度で各ラインアンドスペースパターンを形成し、形成されるスペースパターンのサイズを縦軸にとり、前記サイズが形成される仮PEB温度を横軸にとってそれらの関係をプロットしたとき、形成されるグラフの、前記サイズが最大となる点に対応する仮PEB温度を最適PEB温度とし、前記最適PEB温度 $\pm 2^\circ\text{C}$ の範囲内の温度を上記リソグラフィプロセスにおけるPEB温度とすることを特徴とするレジストパターン形成方法である。

[0010] なお、本明細書において、「(α -低級アルキル) アクリル酸 ((α -lower alkyl) acrylate)」とは、メタクリル酸 (methacrylate) 等の α -低級アルキルアクリル酸 (α

-lower alkyl acrylate)と、アクリル酸(acrylate)の総称である。ここで、「 α -低級アルキルアクリル酸(α -lower alkyl acrylate)」とは、アクリル酸(acrylate)の α 炭素原子に結合した水素原子が低級アルキル基で置換されたものを意味する。

また、「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を意味する。

また、「(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

また、「 γ -ブチロラクトン残基」とは、置換基を有する又は置換基を有さない γ -ブチロラクトンから該ラクトン環の1個の水素原子を除いた基である。

発明の効果

- [0011] 本発明のポジ型レジスト組成物は、高感度、高解像性で、基板面内で均一なレジストパターンサイズを与え、広いPEBマージンを有する。また、本発明のレジストパターン形成方法によれば、同様の効果が得られる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]図1は、実施例6, 7において、最適PEB温度を求めるためのグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0013] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポジ型レジスト組成物は、(A)酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂成分(以下、(A)成分という)と、(B)放射線の照射(以下、露光ということがある)により酸を発生する酸発生剤(以下、(B)成分という)とを含むものである。

ポジ型レジストにおいては、露光により(B)成分から発生した酸が(A)成分に作用すると、(A)成分中の酸解離性溶解抑制基が解離し、これによってポジ型レジスト全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。そのため、レジストパターンの形成においてマスクパターンを介してポジ型レジストの露光を行うと、又は露光に加えてPEBを行うと、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することによりポジ型のレジストパターンが形成できる。

[0014] <(A)成分>

本発明は、(A)成分が、(a-1)酸解離性溶解抑制基を含有し、かつ脂肪族環式基を含有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位、(a-2) γ -ブチロラクトン残基を含有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステル単位及び(a-3)水酸基含有脂肪多族環式炭化水素基を含有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を含んでなる共重合体であって、該共重合体のガラス転移点(T_g)が100〜170℃の範囲であることを特徴とするものである。

[0015] 本発明においては、(A)成分がこのような構成単位(a-1)、(a-2)及び(a-3)を有する共重合体であり、かつ該共重合体のガラス転移点(T_g)が特定の範囲であることにより、本発明の目的が達成される。

従来の典型的なArFレジストの場合、酸解離性溶解抑制基を含む単位として、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基等の2-低級アルキル-2-アダマンチル基を有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位が用いられているが、その構造上、酸解離性溶解抑制基が外れた後のT_g変化が大きく、それが露光後レジスト膜中の酸の拡散を促し、熱依存性が高くPEBマージンの小さいものとなっていた。

本発明においては、共重合体樹脂の各構成単位(モノマーユニット)、およびそのT_gを最適化することで、露光前後のT_g変化を小さく抑え、その結果、感度、解像性を損なうことなくPEBマージンの向上に成功した。また、それに伴い、形成されるレジストパターンの面内均一性の向上にも成功した。

[0016] 本発明においては、上述のような構成単位(a-1)、(a-2)及び(a-3)を有する共重合体のT_gが100℃以上であることにより、解像性に優れ、T_gが170℃以下であることにより、PEBマージンに優れる。

T_gのより好ましい範囲は115〜170℃であり、さらに好ましくは130〜165℃である。

[0017] また、このようなT_gを有するためには、さらに、共重合体の質量平均分子量(M_w; ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算基準)が、2000〜8000程度、好ましくは5,000〜8,000、さらに好ましくは、5,000〜7,000であるとより

適切な上記Tgを有する樹脂となるので好ましい。

また、このようなTgを有するためには、さらに、共重合体の分散度が2.5以下であることが好ましく、1.7以下、さらには1.6以下がより好ましい。

[0018] (A)成分における酸解離性溶解抑制基は、露光前は(A)成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有すると同時に、露光後は(B)成分から発生した酸の作用により解離することにより(A)成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであればよく、特に限定されず、これまで公知のものを使用することができる。

このような酸解離性溶解抑制基としては、(メタ)アクリル酸系樹脂等に用いられているものの1種又は2種以上を任意に組み合わせて使用可能であり、具体的には、鎖状アルコキシアルキル基、第3級アルキルオキシカルボニル基、第3級アルキル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基及び環状エーテル基等が挙げられる。

[0019] 鎖状アルコキシアルキル基としては、1-エトキシエチル基、1-メトキシメチルエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-n-ブトキシエチル基などが挙げられる。

第3級アルキルオキシカルボニル基としては、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基などが挙げられる。

第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などの分岐鎖状第3級アルキル基；2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基などの脂肪族多環式基含有第3級アルキル基；1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基などの脂肪族単環式基含有第3級アルキル基などが挙げられる。

第3級アルコキシカルボニルアルキル基としては、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-アミルオキシカルボニルメチル基などが挙げられる。

環状エーテル基としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などが挙げられる。

[0020] このような酸解離性溶解抑制基は、通常、樹脂の側鎖に結合し、具体的には、カルボン酸エステルから誘導される構成単位のエステル部に結合していることが好ましい。中でも、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位のエステ

ル部に結合していることが好ましい。

[0021] 本発明においては、上述した酸解離性溶解抑制基の中でも、第3級アルキル基が好ましく、脂肪族多環式基含有第3級アルキル基、脂肪族単環式基含有第3級アルキル基等の脂肪族環式基含有第3級アルキル基(後述する構成単位(a-1)に含まれる)がより好ましく、脂肪族多環式基含有第3級アルキル基がさらに好ましい。

さらに、前記脂肪族多環式基含有第3級アルキル基としては、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのエステル部分と結合する炭素原子が第3級アルキル基を形成した脂肪族多環式基含有第3級アルキル基が好ましい。

[0022]

前記脂肪族単環式基含有第3級アルキル基における脂肪族単環式基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が挙げられる。

前記脂肪族多環式基含有第3級アルキル基における脂肪族多環式基としては、Ar Fレジストにおいて多数提案されているものの中から任意に選択して用いることができる。具体的には、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどとして、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が挙げられる。中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基が工業上好ましい。

[0023] ・構成単位(a-1)

構成単位(a-1)は、酸解離性溶解抑制基を含有し、かつ脂肪族環式基を含有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

このような構成単位(a-1)としては、(a-1-1):酸解離性溶解抑制基として、例えば上述した酸解離性溶解抑制基における脂肪族多環式基含有第3級アルキル基、脂肪族単環式基含有第3級アルキル基等の脂肪族環式基含有第3級アルキル基のような脂肪族環式基含有酸解離性溶解抑制基を有する構成単位;(a-1-2):(α -低級アルキル)アクリル酸エステルのエステル部分に上述のような多環式基が結合し、該多環式基に酸解離性溶解抑制基が結合した構成単位等が挙げられる。

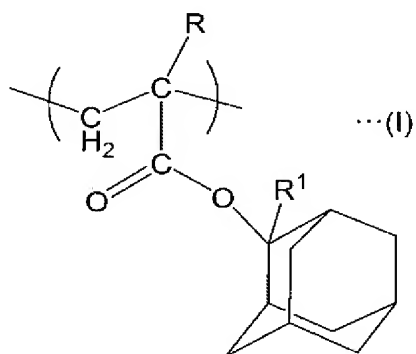
すなわち、構成単位(a-1)においては、構成単位(a-1-1)のように、酸解離性溶

解抑制基が脂肪族環式基を含有してもよく、構成単位(a-1-2)のように、酸解離性溶解抑制基と脂肪族多環式基とが異なっているもよい。

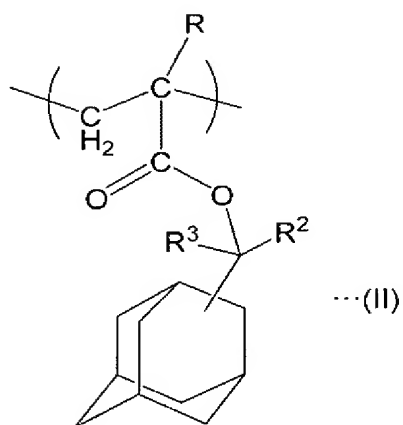
これらのなかでも、脂肪族環式基含有第3級アルキル基は、特に本発明の効果に優れているため好ましく、脂肪族多環式基含有第3級アルキル基がさらに好ましい。

[0024] 構成単位(a-1)としては、特に、下記一般式(I)、(II)又は(III)で表される、酸解離性溶解抑制基として第3級アルキル基を含有し、かつ脂肪族多環式基を含有する構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を含むものが、耐ドライエッチング性に優れ、高解像性に優れ好ましい。

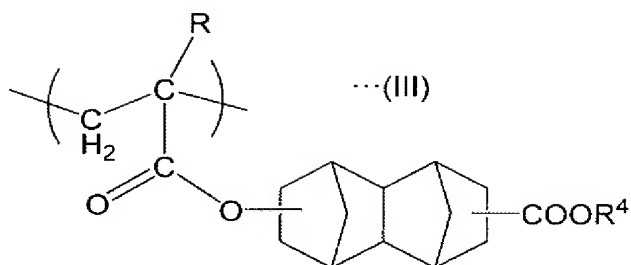
[0025] [化1]



[0026] [化2]



[0027] [化3]



[0028] 上記式(I)～(III)中、Rは水素原子又は低級アルキル基であり、R¹は低級アルキル基であり、R²及びR³はそれぞれ独立して低級アルキル基であり、R⁴は第3級アルキル基である。

Rの低級アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、好ましくは炭素原子数1～5のアルキル基、より好ましくはメチル基が挙げられる。

R¹、R²、R³の低級アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、好ましくは炭素原子数1～5のアルキル基、より好ましくは炭素原子数1～2のメチル基やエチル基が挙げられる。

R⁴の第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などの炭素原子数4又は5の分岐鎖状第3級アルキル基が挙げられる。

[0029] これらの中でも、一般式(I)で表される構成単位、さらにその中でも2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基等の2-低級アルキル-2-アダマンチル基を有する(α-低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有すると、好適な範囲のTgが得られPEBマージンに優れたレジストパターンが得られることから好ましい。上述の構成単位以外にも、1-エチル-1-シクロヘキシル(α-低級アルキル)アクリレートや1-メチル-1-シクロヘキシル(α-低級アルキル)アクリレート、1-エチル-1-シクロペンチル(α-低級アルキル)アクリレートや1-メチル-1-シクロペンチル(α-低級アルキル)アクリレート等も好適に用いることができる。

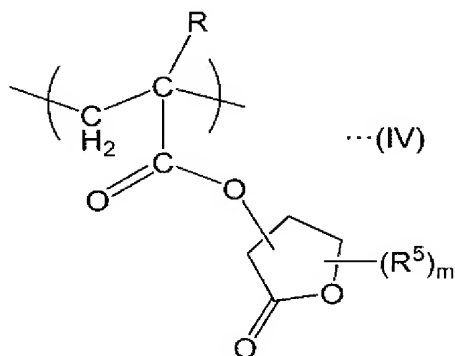
[0030] ・構成単位(a-2)

(A)成分は、さらに、前記構成単位(a-1)に加えて、γ-ブチロラクトン残基を含有する(α-低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a-2)を有する。これにより、レジスト膜と基板との密着性を高めたり、現像液との親和性を高めること

ができ、微細なレジストパターンにおいても膜はがれ等が起こりにくい。

[0031] 構成単位(a-2)としては、次の一般式(IV)で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

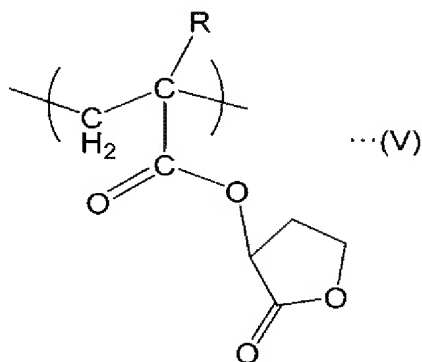
[0032] [化4]



(式中、Rは前記に同じであり、R⁵は、各独立に水素原子又は低級アルキル基であり、mは1乃至4の整数である。R⁵の低級アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、好ましくは炭素原子数1〜5、より好ましくは1〜3のアルキル基である。R⁵として最も好ましくは水素原子が挙げられる。)

[0033] これらの中でも、一般式(IV)で表される構成単位であって、R⁵が水素原子で、ラクTONのα位に(α-低級アルキル)アクリル酸エステル結合した構成単位、すなわち次の一般式(V)で表される構成単位が、基板密着性、解像性、PEBマージンに優れるため、最も好ましい。

[0034] [化5]



(Rは前記に同じである。)

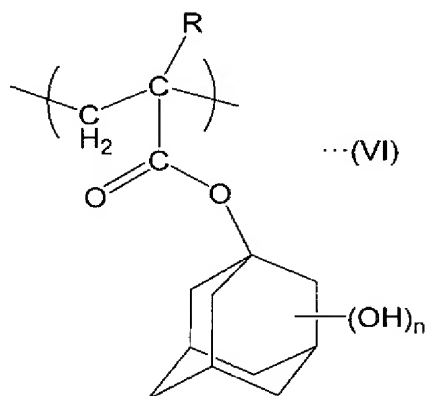
[0035] ・構成単位(a-3)

また、(A)成分は、前記構成単位(a-1)単位及び構成単位(a-2)に加えて、水酸基含有脂肪族多環式炭化水素基を含有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a-3)を有する。これにより、(A)成分全体の現像液との親和性が高まり、露光部でアルカリ溶解性が向上する。従って、解像性の向上に寄与する。

構成単位(a-3)における脂肪族多環式基としては、構成単位(a-1)において例示したものと同様の多数の多環式基から適宜選択して用いることができる。

[0036] 構成単位(a-3)としては、下記一般式(VI)で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

[0037] [化6]



(式中、Rは前記に同じであり、nは1乃至3の整数である)

[0038] これらの中でも、nの数が1であり、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

[0039] なお、各構成単位の割合は、構成単位(a-1)が20〜60モル%、好ましくは30〜50モル%の範囲であると解像性に優れ好ましい。

構成単位(a-2)が20〜60モル%、好ましくは20〜50モル%の範囲であると解像性に優れ好ましい。

構成単位(a-3)が1〜50モル%の範囲、好ましくは10〜40モル%の範囲であるとレジストパターン形状に優れ好ましい。

[0040] 本発明の(A)成分の樹脂は、中でも(a-1)として一般式(I)で表される構成単位、さらにその中でも2-メチルアダマンチル基、(a-2)として一般式(V)で表される構成単位、(a-3)として一般式(VI)で表され、nの数が1であり、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものの組み合わせが好ましい。

[0041] また、(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位として、より具体的には、下記(イ)〜(ハ)の3種が挙げられる。

(イ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(以下、構成単位(aa)と略記することがある)のみからなるフルアクリル酸エステル単位の重合体、

(ロ)メタクリル酸エステルから誘導される構成単位(以下、構成単位(ma)と略記することがある)のみからなるフルメタクリル酸エステル単位の重合体、

(ハ)構成単位(aa)と構成単位(ma)とからなるアクリル酸エステル・メタクリル酸エステル単位の共重合体。

[0042] 本発明の(A)成分の樹脂は、このような構成単位(aa)と構成単位(ma)の割合によっても、Tgが変動する。

共重合体樹脂の各構成単位と(aa)と(ma)を考慮すると、下記共重合体(A1)、(A2)が、感度、解像性、PEBマージン及び基板面内で均一なレジストパターンサイズが得られ、好ましい。

[共重合体(A1)]

構成単位(a-1)として、一般式(I)で表される構成単位であって、Rがメチル基である構成単位(a-1-m)、

構成単位(a-2)として、一般式(V)で表される構成単位であってRがメチル基である構成単位(a-2-m)、及び

構成単位(a-3)として、一般式(VI)で表され、nの数が1であり、水酸基がアダマンチル基の3位に結合している構成単位であって、Rがメチル基である構成単位(a-3-m)の組み合わせの共重合体であって、Tgが150〜165℃である共重合体。

[共重合体(A2)]

構成単位(a-1)として、一般式(I)で表される構成単位であって、Rが水素原子である構成単位(a-1-a)、

前記構成単位(a-2-m)、及び

前記構成単位(a-3-m)の組み合わせの共重合体であって、Tgが115〜140℃である共重合体。

[0043] ・構成単位(a-4)

また、(A)成分は、特定のTg範囲に入り、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位(a-4)として、前記構成単位(a-1)、(a-2)、(a-3)以外の、脂肪族多環式基を含む(α-低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位やその他の公知の単位を含んでもよい。

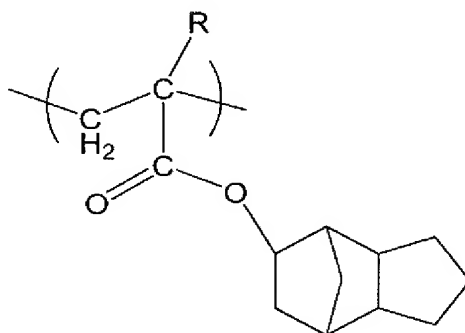
ここで、構成単位(a-1)、(a-2)、(a-3)以外とは、これらと重複しないという意味である。

脂肪族多環式基としては、前記した構成単位(a-1)、(a-2)、(a-3)におけるものと同様な多数の脂肪族多環式基が挙げられる。

このような構成単位(a-4)としては、これまでArFポジレジスト材料として多数のものが知られているが、特には、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、テトラシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種から誘導される単位が工業上入手しやすい点で好ましい。また、これらの構成単位は酸非解離性基である。

なお、これらの構成単位を以下に構造式として示す。

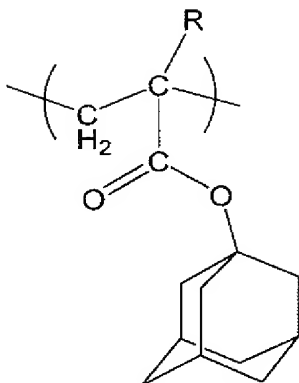
[0044] [化7]



... (VII)

(Rは前記に同じである。)

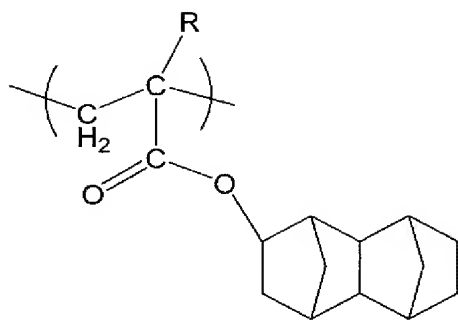
[0045] [化8]



... (VIII)

(Rは前記に同じである。)

[0046] [化9]



... (IX)

(Rは前記に同じである。)

[0047] なお、4元系とする場合の各単位の割合は、構成単位(a-1)が25～50モル%、好ましくは30～40モル%の範囲であり、構成単位(a-2)が25～50モル%、好ましくは30～40モル%の範囲であり、構成単位(a-3)が10～30モル%、好ましくは10～20モル%の範囲であり、構成単位(a-4)が5～25モル%、好ましくは10～20モル%の範囲である場合が、孤立パターンの焦点深度幅を向上させ、近接効果の低減が可能であることから、好ましい。なお、この範囲を逸脱すると解像性が低下するといった不具合があり好ましくない。

[0048] ・(A)成分の合成法について

本発明において、(A)成分は、公知のラジカル重合法により合成できる。

従来の最もよく知られた慣用的な合成法はフリーラジカル重合である。

また、リビング・アニオン重合やリビング・ラジカル重合という方法も知られている。

[0049] <(B)成分>

(B)成分としては、従来、化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

該酸発生剤のなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。好ましい酸発生剤の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(p-tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどのオニウム塩などが挙げられる。これらのうち、スルホニウム塩が好ましく、特にはそのノナフルオロブタンスルホネート塩が好ましい。

(B)成分として、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(B)成分の使用量は、(A)成分100質量部に対し、0.5〜30質量部、好ましくは1〜10質量部とされる。0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われず、30質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

[0050] <有機溶剤(C)>

本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤(C)に溶解させて製造することができる。

(C)成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、 γ -ブチロラクトンなどのラクトン類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)と極性溶剤との混合溶剤を使用する場合は、それらの配合比は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1:9〜9:1、より好ましくは2:8〜8:2の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤として乳酸エチル(EL)を配合する場合は、PGMEA:ELの質量比が好ましくは2:8〜8:2、より好ましくは3:7〜7:3であると好ましい。また、有機溶剤として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種と γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30〜95:5とされる。

(C)成分の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜圧に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が2〜20質量%、好ましくは5〜15質量%となる範囲内とされる。

[0051] <含窒素有機化合物(D)>

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の(D)成分として含窒素有機化合物を配合させることができる。

この含窒素有機化合物は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンが好ましい。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンのような第3級アルコールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これら(D成分)は、(A)成分100質量部に対して、通常、0.01〜5.0質量部の範囲で用いられる。

[0052] また、前記(D)成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き経時安定性(post exposure stability of the latent image formed by the pattern wise exposure of the resist layer)等の向上の目的で、さらに任意の(E)成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含むことができる。なお、(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン

酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E)成分は、(A)成分100質量部当り0.01〜5.0質量部の割合で用いられる。

[0053] <その他の任意成分>

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

[0054] 上述した本発明のポジ型レジスト組成物は、高感度、高解像性で、基板面内で均一なレジストパターンサイズが得られ、広いPEBマージンを有する。

[0055] <<レジストパターン形成方法>>

本発明の第2の態様(aspect)であるレジストパターン形成方法は、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布して、レジスト膜を設け、該レジスト膜を選択的に露光し、露光後加熱(PEB)し、アルカリ現像するリソグラフィプロセスによるレジストパターン形成方法を行うにあたって、予め求めた最適PEB温度を適用するものである。

すなわち、本発明のレジストパターン形成方法は、予め、前記リソグラフィプロセスにより、複数の仮PEB温度で各ラインアンドスペースパターンを形成し、形成されるスペースパターンのサイズを縦軸にとり、前記サイズが形成される仮PEB温度を横軸にとってそれらの関係をプロットしたとき、形成されるグラフの、前記サイズが最大となる点に対応する仮PEB温度を最適PEB温度とし、前記最適PEB温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度を上記リソグラフィプロセスにおけるPEB温度とすることを特徴とする。

[0056] 最適PEB温度を求めるリソグラフィプロセスは通常のプロセスであり、より具体的には、例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、化学増幅ポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80〜150 $^{\circ}\text{C}$ の温度条件下、プレバークを40〜120秒間、好ましくは60〜90秒間施す。得られた膜に例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80〜15

0°Cの温度条件下、PEB(露光後加熱)を40〜120秒間、好ましくは60〜90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1〜10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

[0057] 露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV(極紫外線)、VUV(真空紫外線)、EB(電子線)、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。特に、本発明にかかるレジスト組成物は、ArFエキシマレーザーに対して有効である。また、選択的に露光するとは、電子線を用いた描画をも含む。

[0058] 上述のような通常のリソグラフィプロセスを用いたレジストパターン形成方法において、PEBを行う際の加熱温度(仮PEB温度)を変化させて、それぞれの仮PEB温度条件でラインアンドスペースパターンを形成する。そして、形成されるラインアンドスペースのスペースパターンサイズを縦軸にとり、そのスペースパターンサイズが形成されるとききの仮PEB温度を横軸にプロットすると、山型のグラフが作成される。なお、このとき、リソグラフィプロセスの仮PEB温度以外の条件は一定とすることが好ましい。

すなわち、ある仮PEB温度(最適PEB温度)において、スペースパターンサイズが最大となり、その最適PEB温度からはずれるにつれてスペースパターンサイズが小さくなる。その原因は、定かではないが、最適PEB温度よりも低いPEB温度では、PEB温度が低くなるほど、レジスト内での(B)成分から生じた酸の拡散が充分に行われず、サイズが小さくなり、一方、最適PEB温度よりも高いPEB温度では、PEB温度が高くなるほど、熱により軟化したレジストがスペース部分に移行してサイズが小さくなるためと考えられる。

[0059] そして、上述のようにして最適PEB温度を求めた後、その最適PEB温度±2°Cの範囲内のPEB温度で、上述のような通常のリソグラフィプロセスによりパターンニングすることにより、高感度、高解像性で、基板面内で均一なレジストパターンサイズが得られ、広いPEBマージンを有するレジストパターンが形成できる。なお、このときのリソグラ

フィ条件は、最適PEB温度を求めるときの条件と同様とすることが好ましい。

[0060] 最適PEB温度は、より具体的には、次のようにして求めることができる。

まず、PEB温度(仮PEB温度)を変化させて、その他のリソグラフィ条件は一定として、通常のリソグラフィプロセスを用いてラインアンドスペースを形成する。なお、そのラインアンドスペースは任意であるが、通常、露光装置のレンズの開口数NAが0.6〜0.9であることにより、約80nm〜130nmのラインアンドスペースである。

本方法発明の実施例においては、120nmのラインアンドスペースで行っている。

次いで、形成されるラインアンドスペースの、各PEB温度条件におけるスペースパターンサイズを縦軸にとり、そのスペースパターンサイズが形成されるとききの仮PEB温度を横軸にプロットして、グラフを作成する(図1参照)。

そして、形成されるグラフの頂点、すなわち、スペースパターンのサイズが最大となる点に対応する仮PEB温度を最適PEB温度とする。

そして、該最適PEB温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $\pm 1^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度を、実際にレジストパターンを得るリソグラフィプロセスにおけるPEB温度とする。PEB温度をこの範囲内とすることにより、上記目的が達成される。なお、その他のリソグラフィ条件は、最適PEB温度を求めるときと同様とする。また、本第2の態様(aspect)においては、上記最適PEB温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ であり、かつPEBマージンが $4.0\text{nm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $3.5\text{nm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の特性を同時に有するといっそう好ましい。

なお、「仮PEB温度」とは、そのようなグラフを求めるためのPEB温度である。

[0061] そして、このような方法における化学増幅ポジ型レジスト組成物としては、前記第1の態様(aspect)のポジ型レジスト組成物が好適に用いられる。前記第1の態様(aspect)のポジ型レジスト組成物を用いることにより、さらにPEBマージンが広くなり、高感度、高解像性で、面内均一性の高いレジストパターンが形成できる。

実施例

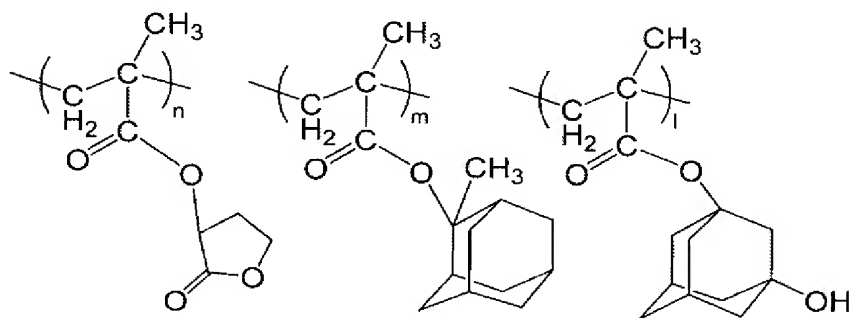
[0062] 以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

実施例1

下記構造式で表される共重合体(質量平均分子量5,300、分散度2.06、 T_g 147 $^{\circ}\text{C}$)100質量部に、酸発生剤成分としてp-メチルフェニルジフェニルスルホニウムノ

ナフオロブタンスルホネート2.0質量部及びトリ(tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.8質量部、含窒素有機化合物成分としてトリエタノールアミン0.25質量部を、γ-ブチロラクトン25質量部、及び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合物(質量比8:2)900質量部に溶解して、ポジ型レジスト組成物を調製した。

[0063] [化10]



(式中、 $n:m:l=40\text{モル\%}:40\text{モル\%}:20\text{モル\%}$)

[0064] 次いで、有機系反射防止膜組成物「ARC-29A」(商品名、ブリュワーサイエンス社製)を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚77nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記ポジ型レジスト組成物を、スピナーを用いて上記有機反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で125℃、90秒間プレバークし、乾燥することにより、膜厚250nmのレジスト層を形成した。ついで、ArF露光装置NSR-S302(ニコン社製;NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、マスクパターン(バイナリー)を介して選択的に照射した。そして、130℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥して、レジストパターンを形成した。

[0065] その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた130nmのマスクが130nmに転写される露光量23mJ/cm²にて露光したときのトレンチパターンの解像力は133nmであり、良好な形状であった。

また、ウェーハ上に形成された各レジストパターンの最大のサイズと最小のサイズの

差を求めたところ、2〜3nmと非常に小さく、面内均一性が高い、満足のいくものであった。

また、トレンチパターンのPEBマージンとして、PEB温度を125℃、130℃及び135℃と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズで求め、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を求めたところ、1.6nm/℃と小さく、好ましいものであった。

[0066] 実施例2

実施例1において、共重合体を同構造式で質量平均分子量7,800、分散度1.98、Tg160℃の共重合体100質量部に変えた以外は同様な組成のポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例1と同様にパターンニング評価したところ、その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた130nmのマスクが130nmに転写される露光量23mJ/cm²にて露光したときのトレンチパターンの解像力は131nmであり、良好な形状であった。

また、ウエーハ上に形成された各レジストパターンの最大のサイズと最小のサイズの差を求めたところ、2〜3nmと非常に小さく、面内均一性が高い、満足いくものであった。

また、トレンチパターンのPEBマージンとして、PEB温度を130℃及び135℃と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズを求め、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を求めたところ、4.9nm/℃と小さく、好ましいものであった。

[0067] 実施例3

実施例1において、共重合体を同構造式で質量平均分子量6,500、分散度1.59、Tg161℃の共重合体100質量部に変えた以外は同様な組成のポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例1と同様にパターンニング評価したところ、その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた130nmのマスクが130nmに転写される露光量22mJ/cm²にて露光したときのトレンチパターンの解像力は137nmであり、良好な形状であった。

また、ウエーハ上に形成された各レジストパターンの最大のサイズと最小のサイズの差を求めたところ、2〜3nmと非常に小さく、面内均一性が高い、満足いくものであった。

また、トレンチパターンのPEBマージンとして、PEB温度を125℃、130℃及び135℃と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズで求め、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を求めたところ、2.3nm/℃と小さく、好ましいものであった。

[0068] 実施例4

実施例1において、共重合体を同構造式で質量平均分子量7,100、分散度1.70、Tg167℃の共重合体100質量部に変えた以外は同様な組成のポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例1と同様にパターニング評価したところ、その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた130nmのマスクが130nmに転写される露光量22mJ/cm²にて露光したときのトレンチパターンの解像力は130nmであり、良好な形状であった。

また、ウエーハ上に形成された各レジストパターンの最大のサイズと最小のサイズの差を求めたところ、2〜3nmと非常に小さく、面内均一性が高い、満足いくものであった。

また、トレンチパターンのPEBマージンとして、PEB温度を125℃、130℃及び135℃と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズを求め、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を求めたところ、3.1nm/℃と小さく、好ましいものであった。

[0069] 実施例5

実施例1において、共重合体を同構造式で質量平均分子量6,500、分散度1.58、Tg158℃の共重合体100質量部に変えた以外は同様な組成のポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例1と同様にパターニング評価したところ、その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた130nmのマスクが130nmに転写される露光量2

2mJ/cm²にて露光したときのトレンチパターンの解像力は136nmであり、良好な形状であった。

また、ウェーハ上に形成された各レジストパターンの最大のサイズと最小のサイズの差を求めたところ、2〜3nmと非常に小さく、面内均一性が高い、満足いくものであった。

また、トレンチパターンのPEBマージンとして、PEB温度を130℃及び135℃と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズを求め、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を求めたところ、1.5nm/℃と小さく、好ましいものであった。

[0070] 比較例1

実施例1において、共重合体を同構造式で質量平均分子量10,200、分散度2.29、Tg172℃の共重合体100質量部に変えた以外は同様な組成のポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例1と同様にパターンニング評価したところ、その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた130nmのマスクが130nmに転写される露光量23mJ/cm²にて露光したときのトレンチパターンの解像力は127nmであり、良好な形状であったが、ウェーハ上に形成された各レジストパターンのサイズにはバラツキが多く、面内均一性が悪かった。

また、トレンチパターンのPEBマージンとして、PEB温度を130℃及び135℃と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズを求め、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を求めたところ、5.0nm/℃であり、不良であった。

[0071] 比較例2

実施例1において、共重合体を同構造式で質量平均分子量11,100、分散度2.42、Tg179℃の共重合体100質量部に変えた以外は同様な組成のポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例1と同様にパターンニング評価したところ、その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた130nmのマスクが130nmに転写される露光量23mJ/cm²にて露光したときのトレンチパターンの解像力は126nmであり、良好な形状であったが、ウェーハ上に形成された各レジストパターンのサイズにはバラツキが

多く、面内均一性が悪かった。

また、トレンチパターンのPEBマージンとして、PEB温度を130℃及び135℃と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズを求め、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を求めたところ、7. 1nm/℃であり、不良であった。

[0072] 比較例3

実施例1において、共重合体を同構造式で質量平均分子量8, 800、分散度1. 79、Tg175℃の共重合体100質量部に変えた以外は同様な組成のポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例1と同様にパターンニング評価したところ、その結果、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた130nmのマスクが130nmに転写される露光量22mJ/cm²にて露光したときのトレンチパターンの解像力は130nmであり、良好な形状であったが、ウェーハ上に形成された各レジストパターンのサイズにはバラツキが多く、面内均一性が悪かった。

また、トレンチパターンのPEBマージンとして、PEB温度を130℃及び135℃と変え、各温度で形成されるレジストパターンサイズを求め、単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量を求めたところ、5. 2nm/℃であり、不良であった。

[0073] 実施例6, 7、比較例4, 5

実施例3と実施例5で用いたポジ型レジスト組成物を用いて、これらの実施例3と実施例5において形成するパターンをトレンチパターンから120nmラインアンドスペースパターンに変え、PEB温度(仮PEB温度)を125ー140℃まで変化させ、さらにこれら実施例のポジ型レジスト組成物を用いて得られた120nmのマスクが120nmに転写される露光量にて露光した以外は同様にして、レジストパターンを形成した。

次いで、仮PEB温度を横軸にとり、そして各仮PEB温度により形成されるラインアンドスペースパターンのスペースサイズを縦軸にとり、2種の山型のグラフを得た(図1参照)。なお、図1中、S1のグラフが実施例5のポジ型レジスト組成物を用いた例(実施例7)に対応し、S2のグラフが実施例3のポジ型レジスト組成物を用いた例(実施例6)に対応する。

これらのグラフから、その頂点に対応するPEB温度(最適PEB温度)は、S1、S2そ

れぞれ約131℃、約132℃であることがわかった。

[0074] 次に、実施例5のポジ型レジスト組成物を用いて、130℃のPEB温度で、上記と同様にラインアンドスペースパターンを形成した。

実施例5において求めた上記露光量は $22\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、そのときのラインアンドスペースパターンのスペースサイズは120nmであり、良好な形状であった。

また、ウエーハ上に形成された各レジストパターンの最大のサイズと最小のサイズの差を求めたところ、2〜3nmと非常に小さく、面内均一性が高い満足いくものであった。

また、ラインアンドスペースパターンのPEBマージンとして、PEB温度を128℃、130℃、132℃、134℃と変え、131℃の±2の範囲の129℃と133℃における単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量をその温度±1℃に対応するスペースサイズを2℃で除して求めたところ、それぞれ $1.4\text{nm}/^\circ\text{C}$ と $3.3\text{nm}/^\circ\text{C}$ と小さく、好ましいものであった。なお、同様にして128℃と134℃のPEBマージンを求めたところ、それぞれ $6.9\text{nm}/^\circ\text{C}$ と $5.6\text{nm}/^\circ\text{C}$ であり、大きくて不良であった(比較例4)。

[0075] また、実施例3のポジ型レジスト組成物を用いて、130℃のPEB温度で、上記と同様にラインアンドスペースパターンを形成した。

実施例3において求めた上記転写される露光量 $22\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、そのときのラインアンドスペースパターンのスペースサイズは127nmであり、良好な形状であった。

また、ウエーハ上に形成された各レジストパターンの最大のサイズと最小のサイズの差を求めたところ、2〜3nmという非常に小さく、面内均一性が高い満足いくものであった。

また、ラインアンドスペースパターンのPEBマージンとして、PEB温度を128℃、130℃、132℃、134℃と変え、132℃の±2の範囲の130℃と134℃における単位温度当りのレジストパターンサイズの変化量をその温度±1℃に対応するスペースサイズを2℃で除して求めたところ、それぞれ $3.5\text{nm}/^\circ\text{C}$ と $3.1\text{nm}/^\circ\text{C}$ と小さく、好ましいものであった。なお、同様にして129℃と135℃のPEBマージンを求めたところ、それぞれ $5.7\text{nm}/^\circ\text{C}$ と $4.6\text{nm}/^\circ\text{C}$ であり、大きくて不良であった(比較例5)。

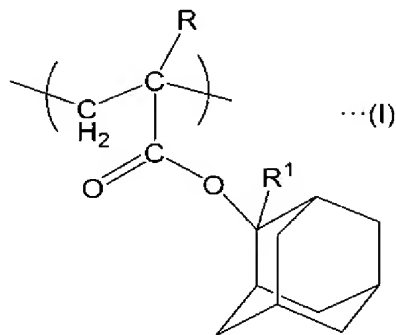
請求の範囲

- [1] (A) 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂成分、及び(B) 放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分を含有するポジ型レジスト組成物であって、

前記(A)成分は、(a-1) 酸解離性溶解抑制基を含有し、かつ脂肪族環式基を含有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位、(a-2) γ -ブチロラクトン残基を含有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステル単位及び(a-3) 水酸基含有脂肪族多環式炭化水素基を含有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有する共重合体であって、該共重合体のガラス転移点(T_g)が100〜170℃の範囲であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

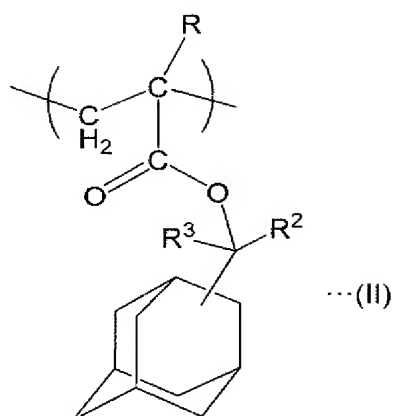
- [2] 前記(A)成分の質量平均分子量が4000〜8000の範囲内である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。
- [3] 前記酸解離性溶解抑制基が第3級アルキル基である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。
- [4] 前記構成単位(a-1)が、下記一般式(I)、(II)又は(III)：

[化1]



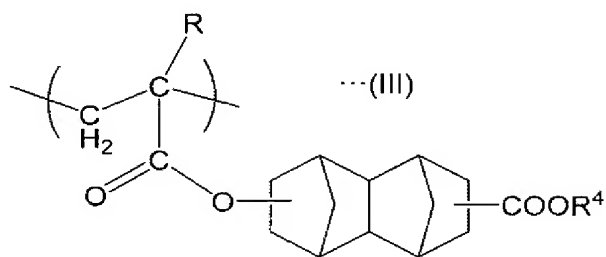
(式中、Rは水素原子又は低級アルキル基であり、R¹は低級アルキル基である)

[化2]



(式中、Rは水素原子又は低級アルキル基であり、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して低級アルキル基である)

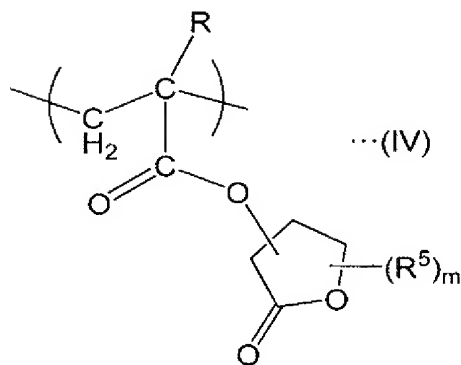
[化3]



(式中、Rは水素原子又は低級アルキル基であり、 R^4 は第3級アルキル基である)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種である請求項3に記載のボジ型レジスト組成物。

[5] 前記構成単位(a-2)が、下記一般式(IV)：

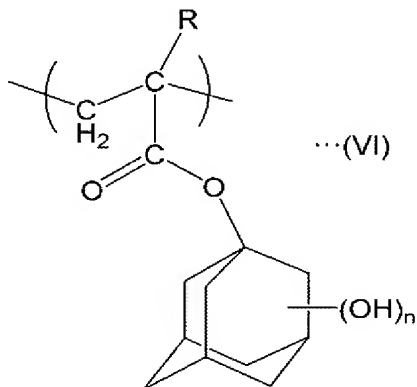
[化4]



(式中、Rは水素原子又は低級アルキル基であり、R⁵は水素原子又は低級アルキル基であり、mは1乃至4の整数である)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

[6] 前記構成単位(a-3)が、下記一般式(VI)：

[化5]



(式中、Rは水素原子又は低級アルキル基であり、nは1乃至3の整数である)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

[7] 前記(A)成分の全構成単位の合計に対する前記単位(a-1)の割合が20〜60モル%である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

[8] 前記(A)成分の全構成単位の合計に対する前記単位(a-2)の割合が20〜60モル%である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

[9] 前記(A)成分の全構成単位の合計に対する前記単位(a-3)の割合が1〜30モル%である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

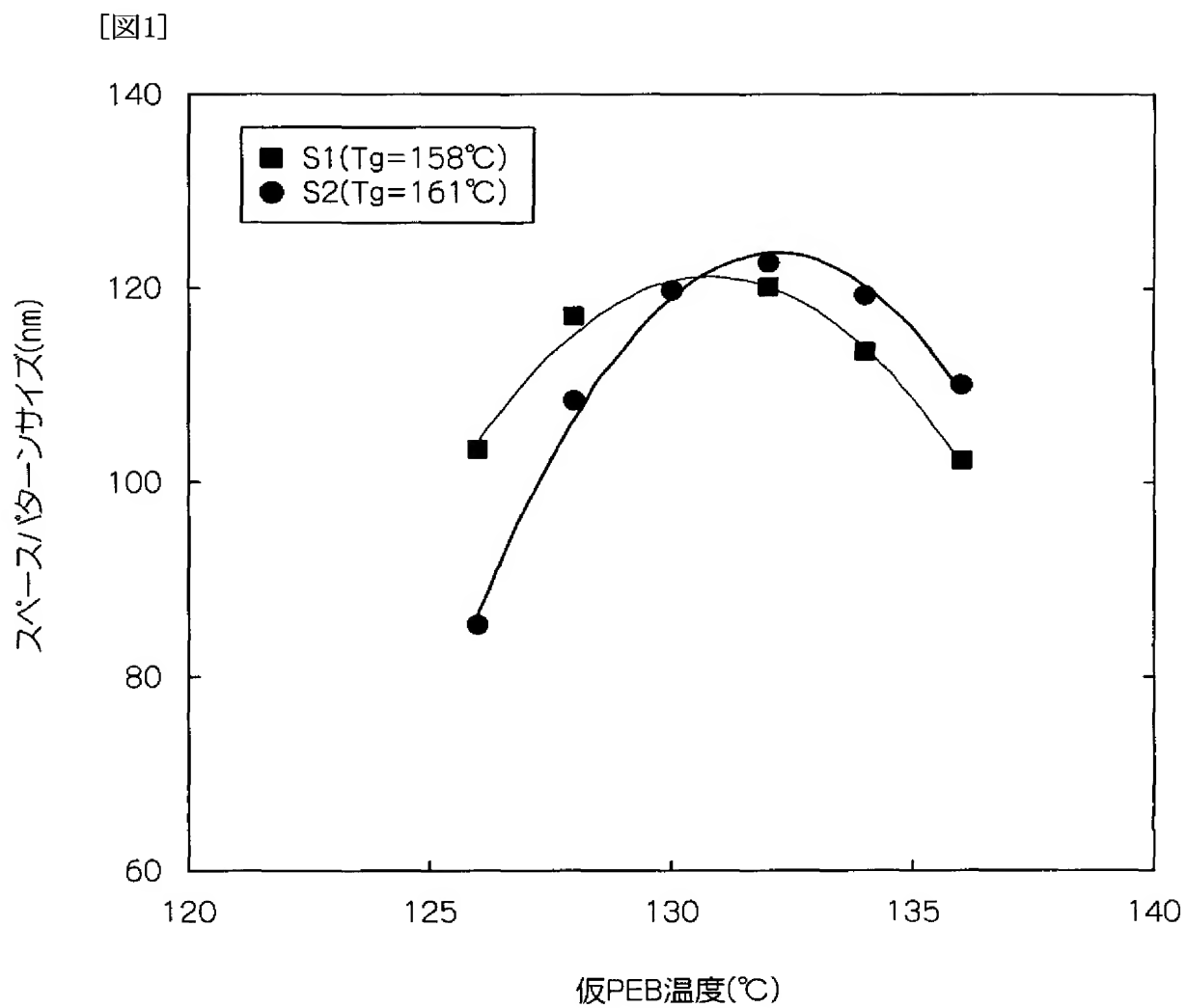
[10] さらに(C)含窒素有機化合物を、前記(A)成分に対して0.01〜5質量%含有する請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

[11] 化学増幅型ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布して、レジスト膜を設け、該レジスト膜を選択的に露光し、露光後加熱(PEB)し、アルカリ現像するリソグラフィプロセスによるレジストパターン形成方法であって、

予め、前記リソグラフィプロセスにより、仮PEB温度でラインアンドスペースパターン

を形成し、形成されるスペースパターンのサイズを縦軸にとり、該サイズが形成される仮PEB温度を横軸にとってそれらの関係をプロットしたとき、形成されるグラフの、該サイズが最大となる点に対応する仮PEB温度を最適PEB温度とし、該最適PEB温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度を上記リソグラフィプロセスにおけるPEB温度とすることを特徴とするレジストパターン形成方法。

- [12] 前記化学増幅型ポジ型レジスト組成物として、請求項1乃至10のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物を用いる請求項11に記載のレジストパターン形成方法。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F7/039, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03F7/004-7/18, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-145954 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims; Par. Nos. [0036], [0049], [0050] (Family: none)	1-10
X	JP 2001-183636 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 06 July, 2001 (06.07.01), Claims; Par. Nos. [0049], [0050], [0056] & US 2001/0014428 A1	1-10
X	JP 2000-137327 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 16 May, 2000 (16.05.00), Claims; Par. Nos. [0051], [0052], [0070], [0071], [0085] to [0091] & EP 982628 A2	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 February, 2005 (22.02.05)

Date of mailing of the international search report
08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017405

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-228679 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 December, 2000 (08.12.00), Claims; Par. Nos. [0127], [0158] to [0162] & US 6479211 B1	1-10
X	JP 2003-5374 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims; Par. Nos. [0104], [0154], [0169] to [0204] (Family: none)	1-10
X	JP 2001-188347 A (JSR Corp.), 10 July, 2001 (10.07.01), Par. Nos. [0102], [0144] to [0148] (Family: none)	1-10
P, X	JP 2004-101642 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 April, 2004 (02.04.04), Par. Nos. [0102], [0233] to [0240] (Family: none)	1-10
A	WO 03/048863 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 June, 2003 (12.06.03), Full text & EP 1452919 A1	1-10
A	WO 03/048861 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 June, 2003 (12.06.03), Full text & EP 1452917 A1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017405

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter common to inventions of claims 1 and 11 is "a chemically amplified positive resist composition" only, and thus there is no common special technical feature between them within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Since there is no other common matter which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13.1 can be seen between these different inventions.

Consequently, the invention of claims 1-10 and the invention of claims 11 and 12 do not satisfy the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-10

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G03F 7/039, H01L21/027			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G03F 7/004-7/18, H01L21/027			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	J P 2002-145954 A (ダイセル化学工業株式会社) 2002. 05. 22, 請求の範囲, [0036], [0049], [0050] (ファミリーなし)	1-10	
X	J P 2001-183636 A (住友化学工業株式会社) 2001. 07. 06, 請求の範囲, [0049], [0050], [0056] & US 2001/0014428 A1	1-10	
X	J P 2000-137327 A (住友化学工業株式会社) 2000. 05. 16, 請求の範囲, [0051], [0052], [0070], [007	1-10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 22. 02. 2005		国際調査報告の発送日 08. 3. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 裕美	2 H 9515
		電話番号 03-3581-1101 内線 3230	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	1], [0085]-[0091] &EP 982628 A2	
X	JP 2000-228679 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 12. 08, 請求の範囲, [0127], [0158]-[0162] &US 6479211 B1	1-10
X	JP 2003-5374 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 01. 08, 請求の範囲, [0104], [0154], [0169]-[0204] (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2001-188347 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 07. 10, [0102], [0144]-[0148] (ファミリーなし)	1-10
P, X	JP 2004-101642 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 04. 02, [0102], [0233]-[0240] (ファミリーなし)	1-10
A	WO 03/048863 A1 (東京応化工業株式会社) 2003. 06. 12, 全文 &EP 1452919 A1	1-10
A	WO 03/048861 A1 (東京応化工業株式会社) 2003. 06. 12, 全文 &EP 1452917 A1	1-10

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1, 11に係る発明の共通の事項は、「化学増幅型ポジ型レジスト組成物」という点だけであり、PCT規則13.2の第2文の意味において、共通する特別な技術的特徴はない。

PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13.1の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

よって、請求の範囲1-10に係る発明および請求の範囲11, 12に係る発明は発明の単一性の要件を満たしていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1-10

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。